

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

11/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004093408

WPI Acc No: 84-238949/198439

XRAM Acc No: C84-100898

XRPX Acc No: N84-178836

Pyrazolotriazole magenta couplers - used in silver halide photographic

materials to give magenta dyes of high colour purity

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Inventor: FURUTACHI N; KAWAGISHI T

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC Week
-----------	------	------	-------------	------	------	---------------

EP 119860	A	19840926	EP 84301851	A	19840319	198439 B
-----------	---	----------	-------------	---	----------	----------

<u>JP 59171956</u>	A	19840928	JP 8345512	A	19830318	198445
--------------------	---	----------	------------	---	----------	--------

US 4540654	A	19850910	US 84590818	A	19840319	198539
------------	---	----------	-------------	---	----------	--------

EP 119860	B	19891025				198943
-----------	---	----------	--	--	--	--------

DE 3480302	G	19891130				198949
------------	---	----------	--	--	--	--------

JP 90044051	B	19901002	JP 8345512	A	19830318	199043
-------------	---	----------	------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 8345512 A 19830318

Cited Patents: A3...8945; FR 1425597; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 119860	A	E	112			

Designated States (Regional): DE GB

EP 119860	B	E				
-----------	---	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): DE GB

Abstract (Basic): EP 119860 A

A colour image is formed by developing a silver halide photographic

light sensitive material with a developer soln. contg. an aromatic

prim. amine, in the presence of a coupler of formula (I) and/or a

polymer coupler having a repeating unit derived from a vinyl monomer

contg. a gp. of formula (I) in the mol.: in which R1 and R2 are each H

or a substituent; and X = H or a gp. capable of being released on coupling; R1, R2 and X may be a divalent gp. for forming a bis-coupler, and R1 or R2 may be a simple bond or a linking gp. through which the moiety (I) is bonded to the vinyl gp. of a vinyl monomer.

The polymeric coupler may be a copolymer contg. repeating units derived from a non-colour forming ethylenic monomer which does not couple with the oxidn. prod. of an aromatic prim. amine developing agent. Suitable monomers are e.g. acrylic esters, acrylamide, vinyl esters, (meth)acrylonitrile, aromatic vinyl cpds., itaconic acid, citraconic acid, crotonic acid, vinylidene chloride, a vinyl alkyl ether, maleic acid, maleic anhydride, maleic acid esters, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylpyridine or 2- or 4-vinyl pyridine.

The couplers (I) may be incorporated into a silver halide emulsion layer of a photographic material or into a prim. amine colour developing soln.. Upon development, the (I) give a good pure magenta image which is free from subsidiary yellow absorptions.

Abstract (Equivalent): EP 119860 B

A colour image is formed by developing a silver halide photographic light sensitive material with a developer soln. contg. an aromatic prim. amine, in the presence of a coupler of formula (I) and/or a polymer coupler having a repeating unit derived from a vinyl monomer contg. a gp. of formula (I) in the mol.: in which R1 and R2 are each H

or a substituent; and X = H or a gp. capable of being released on coupling; R1, R2 and X may be a divalent gp. for forming a bis-coupler, and R1 or R2 may be a simple bond or a linking gp. through which the moiety (I) is bonded to the vinyl gp. of a vinyl monomer.

The polymeric coupler may be a copolymer contg. repeating units derived from a non-colour forming ethylenic monomer which does not

couple with the oxidn. prod. of an aromatic prim. amine developing agent. Suitable monomers are e.g. acrylic esters, acrylamide, vinyl esters, (meth)acrylonitrile, aromatic vinyl cpds., itaconic acid, citraconic acid, crotonic acid, vinylidene chloride, a vinyl alkyl ether, maleic acid, maleic anhydride, maleic acid esters, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylpyridine or 2- or 4-vinyl pyridine.

The couplers (I) may be incorporated into a silver halide emulsion layer of a photographic material or into a prim. amine colour developing soln.. Upon development, the (I) give a good pure magenta image which is free from subsidiary yellow absorptions.

Dwg.0/1

Abstract (Equivalent): US 4540654 A

A colour image is formed by developing a known Ag halide photographic, light sensitive material with a known developing soln.

contg. a prim. aromatic amine and in presence of a coupler (1) and/or a polymer coupler derived from a vinyl monomer contg. a part represented by (1) in the molecule. In (I) X is H or a gp. releasable on coupling; each R is independently H, halogen, alkyl, aryl(oxy), heterocyclyl, CN, alkoxy, acyl(amino) anilino, ureido, sulphamoyl(amino), alkylthio, arylthio, alkoxy-carbonyl(amino), sulphamido, carbamoyl(oxy), sulphamoyl, sulphonyl, heterocyclyloxy, acyloxy, silyloxy, aryloxy-carbonyl (amino), imido, heterocyclylthio, sulphinyl, phosphonyl.

ADVANTAGE - Cpd. (1) has a good colour forming property and allows prodn. of magenta colour images having an excellent spectral absorption free from subsidiary absorption around 430 nm; the images have an excellent fastness; the coupler can be readily synthesised.

(29pp)

Title Terms: PYRAZOLO; TRIAZOLE; MAGENTA; COUPLE; SILVER; HALIDE; PHOTOGRAPH; MATERIAL; MAGENTA; DYE; HIGH; COLOUR; PURE

Derwent Class: A89; E24; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-231/00; C07D-253/00;

C07D-487/04; C07D-519/00; C09B-055/00; G03C-001/40; G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D08; A12-L02; E06-D09; E26-A;  
G06-C01; G06-H08

Plasdoc Codes (KS): 0007 0028 0029 0030 0031 0201 0202 0203 0206  
0207 0231

0936 1977 1986 2024 2027 2028 2029 2066 2101 2102 2105 2116  
2122 2513

2575 2804 2806 2809 0404 0411 0209 0425 0418 0488 0614 0621  
0642 0502

3041 0530 3013 0537 3027 0544 0782 0376 0383 0299 0037 1431  
1438 0432

0838 0873 0880 0038 1384 1417 0908 0894

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 075 080 086 103 228  
229 231 239

246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532  
537 546 609

63& 658 679 690 691 720

\*002\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 075 076 080 086 103  
228 229 231

239 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435  
532 537 546

609 63& 658 679 690 691 720

\*003\* 014 030 034 04- 05- 062 063 067 072 074 075 078 080 086  
103 228 229

231 239 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41-  
435 532 537

546 609 63& 658 679 690 691 720

\*004\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 075 077 080 086 103  
228 229 231

239 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435  
532 537 546

609 63& 658 679 690 691 720

\*005\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 080 081 086 103 228  
229 231 239

246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532  
537 546 609

63& 658 679 690 691 720

\*006\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 080 086 103 228 229  
231 239 246

252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532 537  
546 609 63&

658 679 690 691 720

\*007\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 076 080 086 103 228  
229 231 239

246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532  
537 546 609

63& 658 679 690 691 720

\*008\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 074 079 080 086 103 228  
229 231 239

		246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-	435	532
537	546	609													
		63&	658	679	690	691	720								
	*009*	014	030	034	04-	05-	051	062	067	072	074	077	080	081	086
103	228	229													
		231	239	246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-
435	532	537													
		546	609	63&	658	679	690	691	720						
	*010*	014	030	034	04-	05-	062	067	072	074	077	080	081	082	086
103	228	229													
		231	239	246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-
435	532	537													
		546	609	63&	658	679	690	691	720						
	*011*	014	030	034	04-	05-	062	067	072	074	077	080	081	083	086
103	228	229													
		231	239	246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-
435	532	537													
		546	609	63&	658	679	690	691	720						
	*012*	014	030	034	04-	05-	062	066	067	072	080	086	103	228	229
231	239	246													
		252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-	435	532	537
546	609	63&													
		658	679	690	691	720									
	*013*	014	030	034	04-	05-	062	067	072	074	076	080	086	103	228
229	231	239													
		246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-	435	532
537	546	609													
		63&	658	679	690	691	720								
	*014*	014	030	034	04-	05-	062	067	072	074	077	080	086	103	228
229	231	239													
		246	252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-	435	532
537	546	609													
		63&	658	679	690	691	720								
	*015*	014	030	034	04-	05-	055	062	067	072	080	086	103	228	229
231	239	246													
		252	256	264	265	266	267	27&	27-	353	355	41-	435	532	537
546	609	63&													
		658	679	690	691	720									
	*016*	014	030	034	04-	05-	062	067	072	075	080	086	103	104	116
155	157	228													
		229	231	239	246	252	256	264	265	26					

239 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435  
 532 537 546  
 609 63& 658 679 690 691 720  
 \*019\* 014 030 034 04- 05- 062 063 067 071 072 080 086 103 228  
 229 231 239  
 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532  
 537 546 609  
 63& 658 679 690 691 720  
 \*020\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 080 086 091 092 093 103  
 228 229 231  
 239 246 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435  
 532 537 546  
 609 63& 658 679 690 691 720  
 \*023\* 014 030 034 04- 05- 062 067 072 080 086 099 103 228 229  
 231 239 246  
 252 256 264 265 266 267 27& 27- 353 355 41- 435 532 537  
 546 609 63&  
 658 679 690 691 720

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B743 B744 B815  
 B831 B832  
 B833 B834 C216 C316 D000 D010 D012 D013 D019 D020 D021  
 D022 D023  
 D025 D029 D040 D049 D140 D611 D699 D711 D799 D810 D899  
 D970 E400  
 E499 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016  
 F017 F019  
 F020 F021 F029 F111 F123 F199 F211 F299 F423 F431 F432  
 F433 F499  
 F511 F521 F523 F541 F570 F580 F599 F610 F653 F699 G001  
 G002 G003  
 G010 G011 G013 G015 G017 G018 G019 G020 G029 G030 G031  
 G039 G040  
 G050 G100 G111 G112 G113 G212 G221 G299 G553 G599 H100  
 H101 H102  
 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H161 H162 H163 H181 H182  
 H183 H201  
 H202 H203 H211 H212 H213 H341 H342 H343 H361 H362 H363  
 H381 H382  
 H383 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461  
 H462 H463  
 H464 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543  
 H581 H582  
 H583 H584 H589 H592 H599 H600 H601 H602 H603 H608 H609  
 H621 H622  
 H623 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H681 H682 H683 H684  
 H685 H686  
 H689 H714 H715 H721 H722 H723 H731 H732 J011 J012 J013  
 J014 J111

J112 J113 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211 J212 J221  
 J222 J231  
 J232 J271 J272 J273 J311 J312 J321 J322 J371 J372 J373  
 J521 J522  
 J523 J581 J582 J583 K352 K353 K399 K441 K442 K499 K534  
 K599 L120  
 L142 L144 L145 L199 L432 L440 L461 L462 L463 L471 L472  
 L499 L560  
 L599 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121 M123 M125  
 M126 M129  
 M131 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142 M143 M145 M147  
 M149 M210  
 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224  
 M225 M226  
 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280 M281  
 M282 M283  
 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331  
 M332 M333  
 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381 M382 M383  
 M391 M392  
 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530  
 M531 M532  
 M533 M540 M541 M542 M543 M710 M781 M903 Q110 Q311 Q345  
 Chemical Fragment Codes (M4):  
 \*02\* B614 B615 B701 B702 B711 B712 B713 B720 B743 B744 B815  
 B831 B832  
 B833 B834 C216 C316 D000 D010 D012 D013 D019 D020 D021  
 D022 D023  
 D025 D029 D040 D049 D140 D611 D699 D711 D799 D810 D899  
 D970 E400  
 E499 E600 E610 E699 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F016  
 F017 F019  
 F020 F021 F029 F111 F123 F199 F211 F299 F423 F431 F432  
 F433 F499  
 F511 F521 F523 F541 F570 F580 F599 F610 F653 F699 G001  
 G002 G003  
 G010 G011 G013 G015 G017 G018 G019 G020 G029 G030 G031  
 G039 G040  
 G050 G100 G111 G112 G113 G212 G221 G299 G553 G599 H100  
 H101 H102  
 H121 H122 H123 H141 H142 H143 H161 H162 H163 H181 H182  
 H183 H201  
 H202 H203 H211 H212 H213 H341 H342 H343 H361 H362 H363  
 H381 H382  
 H383 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H461  
 H462 H463  
 H464 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H541 H542 H543  
 H581 H582  
 H583 H584 H589 H592 H599 H600 H601 H602 H603 H608 H609  
 H621 H622



H623 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H681 H682 H683 H684  
 H685 H686  
 H689 H714 H715 H721 H722 H723 H731 H732 J011 J012 J013  
 J014 J111  
 J112 J113 J151 J152 J153 J171 J172 J173 J211 J212 J221  
 J222 J231  
 J232 J271 J272 J273 J311 J312 J321 J322 J371 J372 J373  
 J521 J522  
 J523 J581 J582 J583 K352 K353 K399 K441 K442 K499 K534  
 K599 L120  
 L142 L144 L145 L199 L432 L440 L461 L462 L463 L471 L472  
 L499 L560  
 L599 L910 L930 L999 M113 M115 M116 M119 M121 M123 M125  
 M126 M129  
 M131 M132 M135 M136 M137 M139 M141 M142 M143 M145 M147  
 M149 M210  
 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224  
 M225 M226  
 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280 M281  
 M282 M283  
 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331  
 M332 M333  
 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M362 M373 M381 M382 M383  
 M391 M392  
 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530  
 M531 M532  
 M533 M540 M541 M542 M543 M710 M781 M903 Q110 Q311 Q345  
 W003 W030  
 W111 W115 W124 W131 W311 W312 W313

Ring Index Numbers: 00061; 00096; 00212; 01150; 50929

Derwent Registry Numbers: 0610-U; 1732-U

?s pn= jp 60022552

S12 0 PN= JP 60022552

?s pn= jp 6033552

S13 0 PN= JP 6033552

?ds

Set	Items	Description
S1	1	PN= EP 433854
S2	1	PN= FR 2586913
S3	1	PN= FR 2075583
S4	1	PN= JP 2188748
S5	1	PN= JP 6374055 OR PN= JP 63074055
S6	1	PN= JP 61160745
S7	1	PN= JP 60172982
S8	1	PN= JP 59099437
S9	1	PN= JP 58042045
S10	1	PN= JP 59162548
S11	1	PN= JP 59171956
S12	0	PN= JP 60022552

S13           0    PN= JP 6033552  
?s pn= jp 6033552  
      S14       0    PN= JP 6033552  
?s pn= jp 60043659  
      S15       1    PN= JP 60043659  
?t 15/9/1

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-171956

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 7/38  
# C 07 D 487/04  
519/00

識別記号  
1 0 5

庁内整理番号  
7265-2H  
8115-4C  
8214-4C

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 27 頁)

⑭ カラー画像形成方法

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑮ 特 願 昭58-45512

⑯ 発 明 者 古舘信生

⑰ 出 願 昭58(1983)3月18日

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 佐藤忠久

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

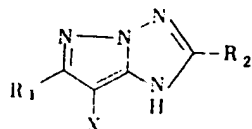
⑳ 発 明 者 川岸俊雄

明 細 書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)で表わされるカプラーまたは  
／および一般式(Ⅰ)であらわされる部分を分子  
内に有るビニル単量体より誘導される重台体も  
しくは共重台体ポリマーカプラーの存在下でハロ  
ゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像  
液で現像することと特徴とするカラー画像形成方  
法。



一般式(Ⅰ)

但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン  
原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シ  
アノ基、アミノキシ基、アリールオキシ基、アセ  
ルアミノ基、アミノ基、ウレイド基、スルホア

モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキ  
ルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニ  
ルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、  
スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカ  
ルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン  
原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子  
もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭  
素と結合する基でカップリング離脱する基を表わ  
し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2価の基となりビス体  
を形成してもよく、

また一般式(Ⅰ)で表わされる部分がビニル単  
量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれ  
かは単なる結合または連結基をあらわし、これを  
介して一般式(Ⅰ)で表わされる部分はビニル基  
に結合する。

B. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて感光された芳  
香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応  
して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法  
に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタ色

ーであるノビラゾロン(ノ、ターボ)ーノ、2、  
4-トリアゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族ノ級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インドミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれら類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはノビラゾロン、シアノアセトフェノン、インドゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどノビラゾロン類であつた。ノビラゾロン系カプラーから形成される銀像は黒、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在して色にどりの原因となつている事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成

骨格として英国特許1047, 612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨格、米国特許3770, 447号に記載されるインドゾロン骨格、また米国特許3, 725, 067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨格が提案されている。

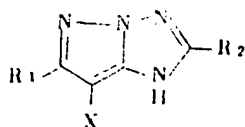
しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保銀コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、ノビラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、露色速度、最大露色

濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(1)で表わされるカプラーまたはノおよび一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーカプラーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族ノ級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成法により達成された。



一般式(1)

但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはXが2箇の基となりビス体を形成してもよく、

また一般式(1)で表わされる部分がビニル単量体に含まれるときは、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(1)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々水素原子、

ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -(4-(4-ヒドロキ

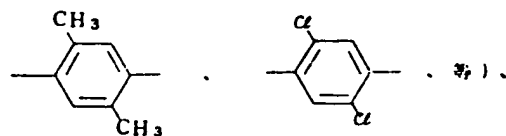
シフェニルスルホニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-( $\alpha$ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N, Nのジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチ

オ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ド-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-1-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N, N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N, N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、

メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)を要し、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ピルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホニアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、3-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、3-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、等。

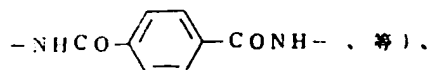
原子で連結する基（例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペプタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N, N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、ノ-ビペリジル基、5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノ-ベンジル-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-ノ-ノ-ジオキソ-3(2H)-オキソ-ノ, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-ノ, 2-ジヒドロ-ノ-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-ノ, 2, 4-トリアゾール-ノ-イル、5-または6-ブromo-ベンゾトリアゾール-ノ-イル、5-メチル-ノ, 2, 3, 4-トリアゾール-ノ-イル基、ベンズイミダゾリル基、等）イオウ原子で連結する基（例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキジ-5-ノ-オクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクチルスルホンアミドフェニルチオ基、p-オクチルスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、ノ-エトキシカルボニルトリデシルチオ基、3-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基、等）を表わす。

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, またはXが2価の基となつてビス体を形成する2価の基をさらに詳しく述べれば、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ノ, ノ-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、置換または無置換のフェニレン基（例えば、ノ, 4-フェニレン基、ノ, 3-フェニレン基、

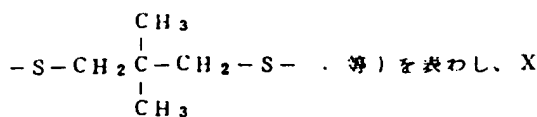


-NHCO-R<sub>3</sub>-CONH-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH-,  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-NHCOCH}_2\text{-C-CH}_2\text{CONH-} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

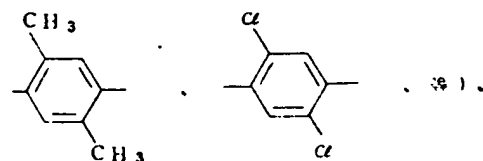


-S-R<sub>3</sub>-S-基（R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-,

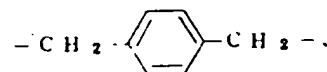


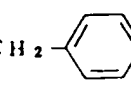
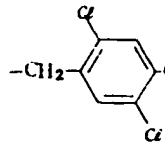
は上記ノ価の基を適当なところで2価の基にしたものを表わす。

一般式(1)であらわされるものがビニル単独体に含まれる場合のR<sub>1</sub>あるいはR<sub>2</sub>のいずれかがあらわす連結基は、アルキレン基（置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、ノ, ノ-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、等）、フェニレン基（置換または無置換のフェニレン基で、例えば、ノ, 4-フェニレン基、ノ, 3-フェニレン基、

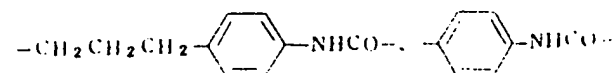
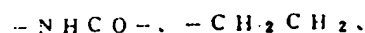


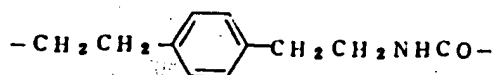
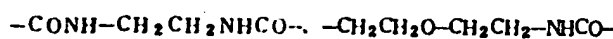
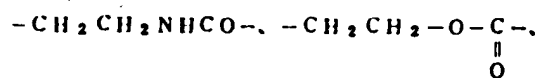
-NHCO-, -CONH-, -O-, -OCO- およびアラルキレン基（例えば、



-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>- 等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。





なおビニル基は一般式(1)であらわされるものの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式(1)であらわされるものを含む単量体は芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共重合ポリマーを作つてもよい。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -フルアクリル酸(例えばメタアクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもし

くはアミド(例えばアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*i*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタアクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マ

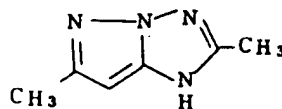
レイン酸、マレイン酸エステル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上、一帯に使用することもできる。例えば*n*-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質(例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可溶性、熱安定性等)が好影響を受けるように選択することができる。

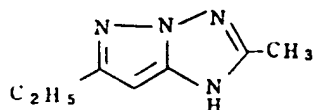
本発明に用いられるポリマーカプラーは水溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

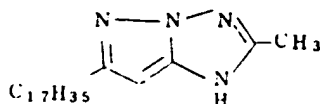
(1)



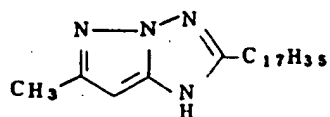
(2)



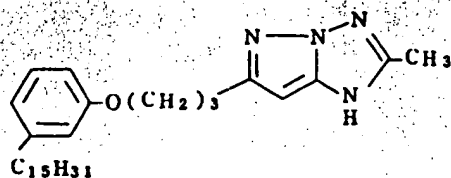
(3)



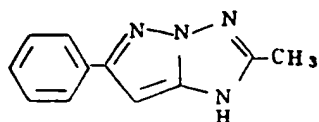
(4)



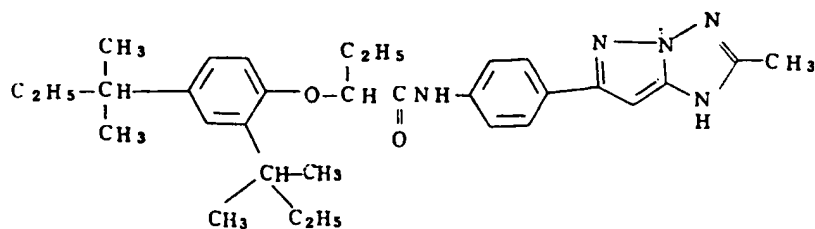
(5)



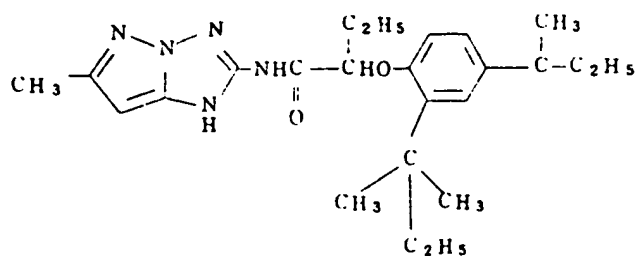
(6)



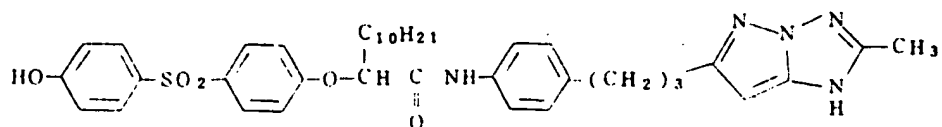
(7)



(8)

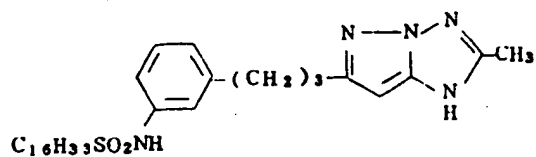


(9)

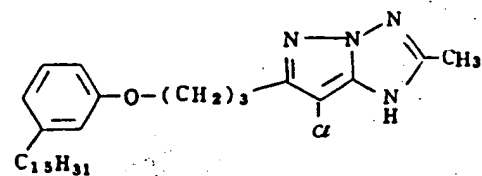




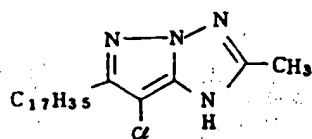
00



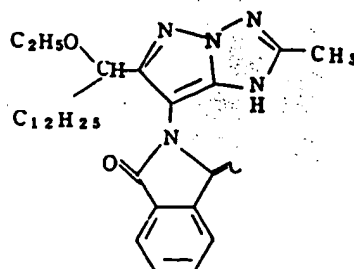
03



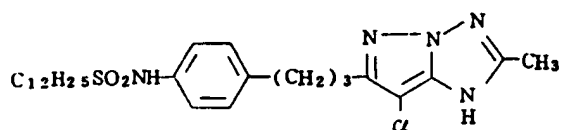
00



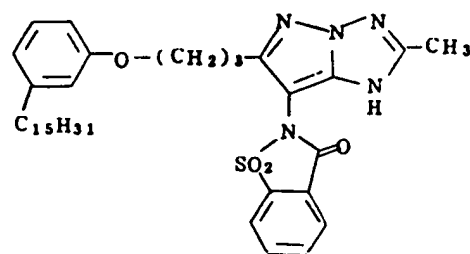
00



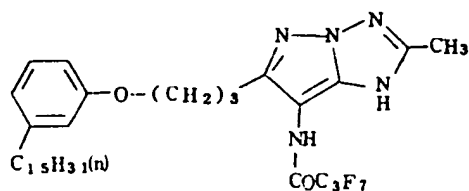
02



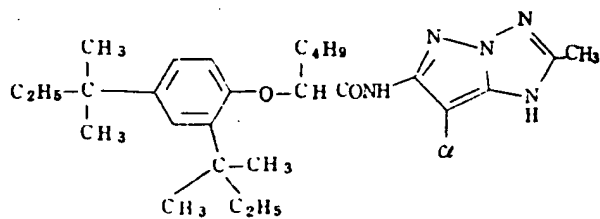
09



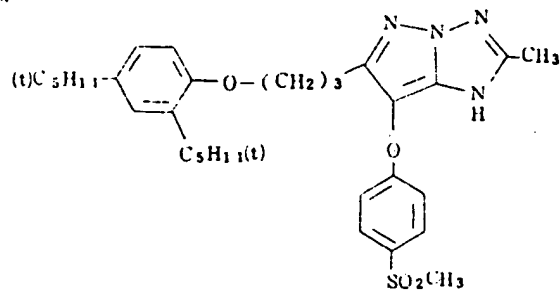
00



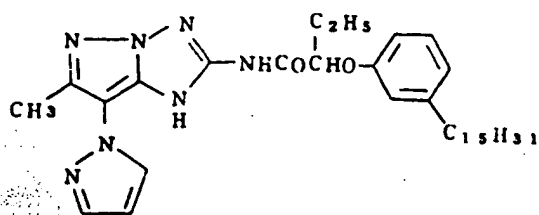
07



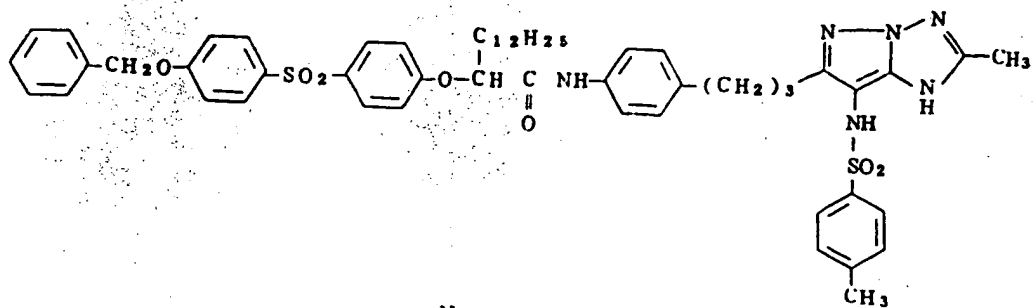
08



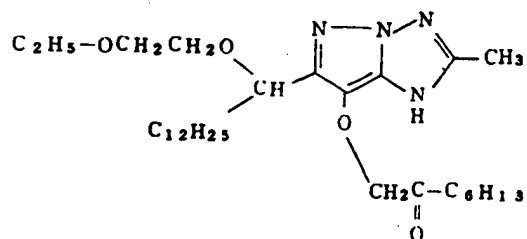
09



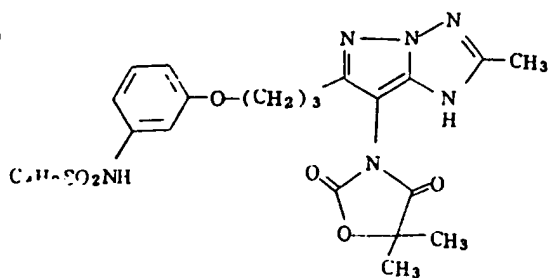
21



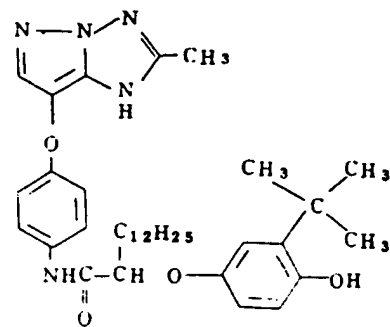
20



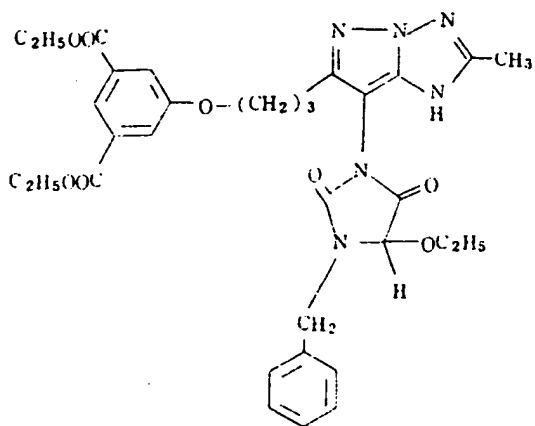
22



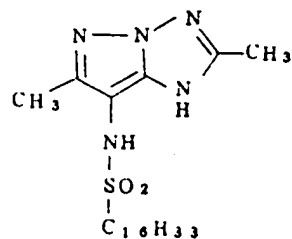
24



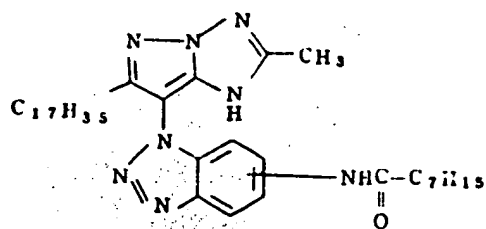
23



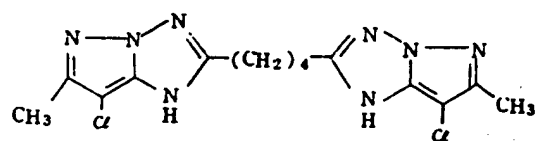
25



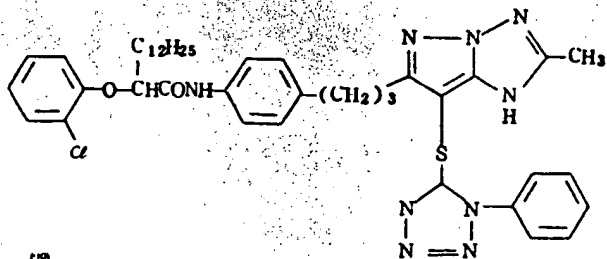
26



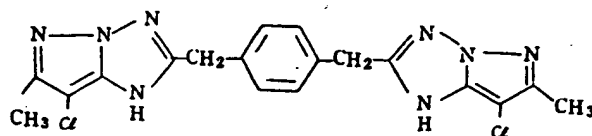
29



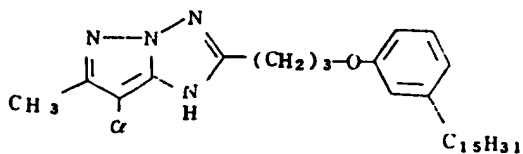
27



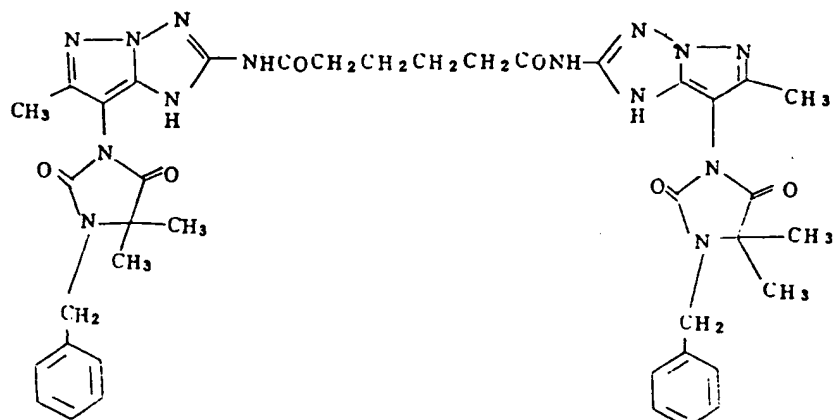
30



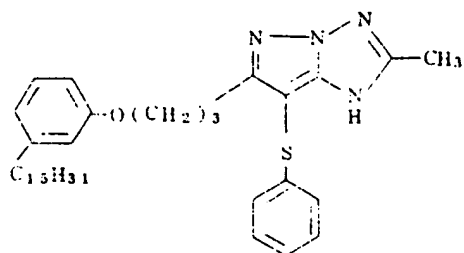
28



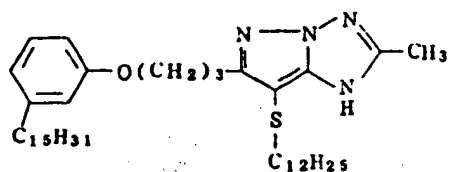
31



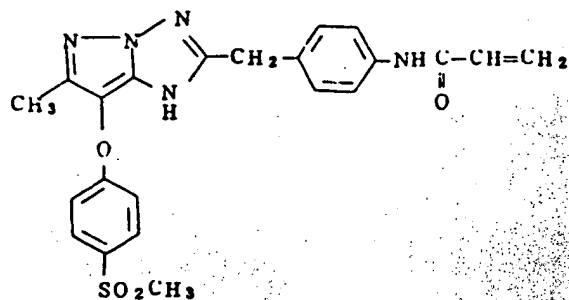
32



39

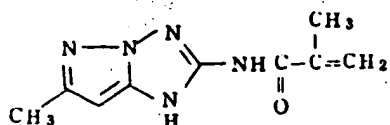


66

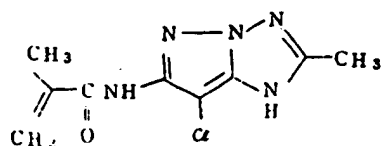


以下は単量体の好ましい例である。

68

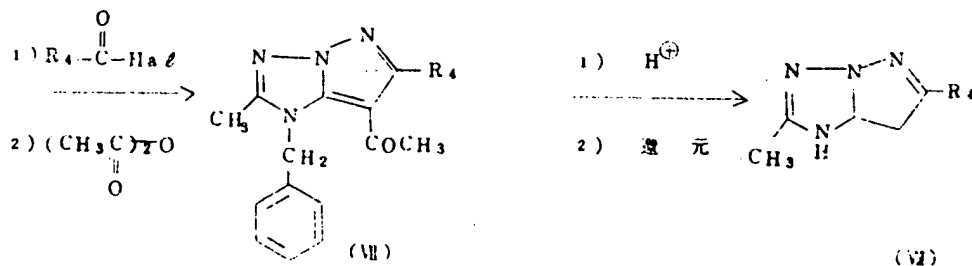
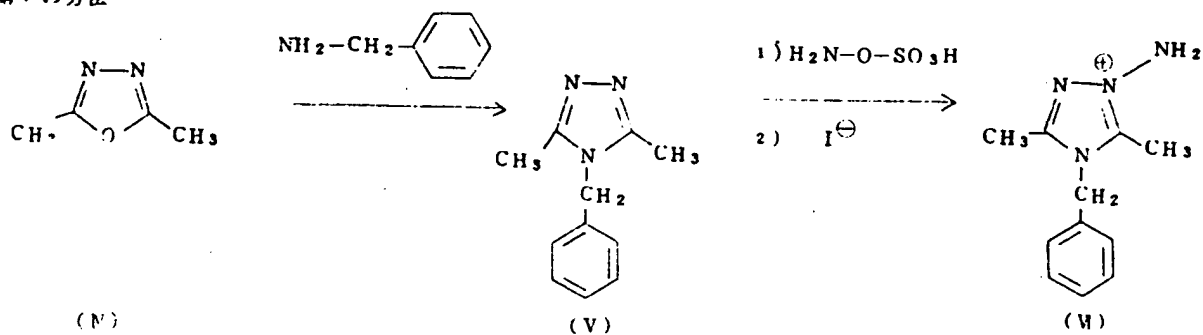


69

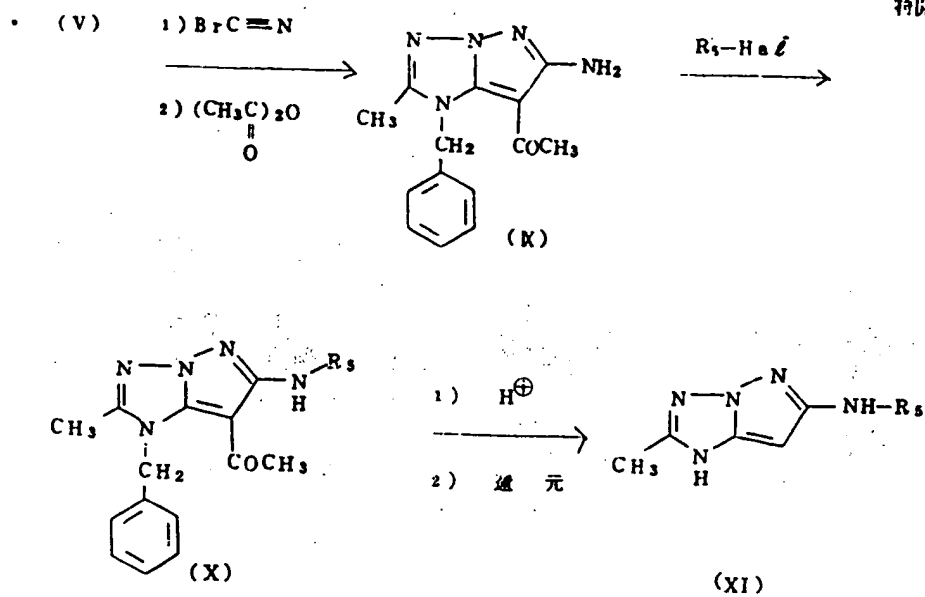


本発明のカプラーは一般的に下記に示す3つの方法で合成することができる。

#### 第1の方法



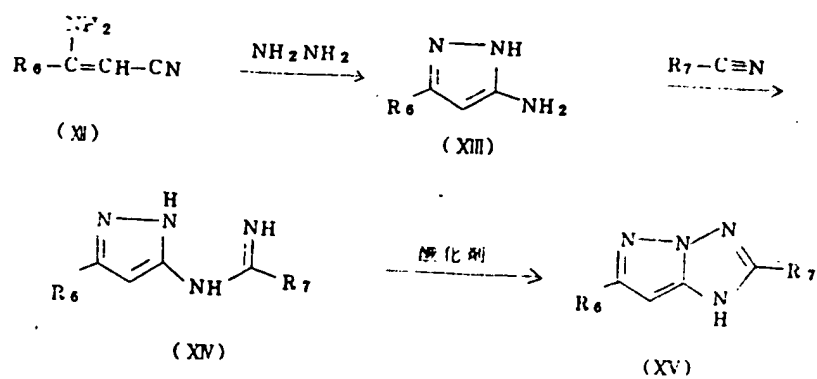
(R<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、Halはハロゲン原子を表わす。)



(R<sub>5</sub> はアシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、イソシアネート、スルツアモイル基、カルバセイル基を表わし、Hal はハロゲン原子を表わす。)

上記出発原料 (N) は、Ber. 32巻、797頁 (1899年) に記載の方向で合成することができる。

第2の方法



(R<sub>6</sub> は、アルキル基、アリール基を表わし、R<sub>7</sub> は、アルキル基、アリール基、アミノ基を表わす。)

上記出発原料(XII)は、Cam. J. Chem., 43, 332(1963年)に記載の方法によつて合成することができる。(XN)から(XV)へのは化剤として四酢酸鉛、過酸化水素等を使用することができる。R<sub>1</sub>がアミノ基の場合には(XV)を原料とし、更に適当なハライド化合物と反応させることにより本発明の請求範囲に含まれる化合物(I)を合成することができる。

#### 第3の方法

この項ではポリマーカプラーの一般的合成法について記す。

ポリマーカプラーの合成法については溶液重合および乳化重合について記すが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭53-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)であらわされる部分を含む単量体カプラーと非発色性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等による化学的作用としてパーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機

溶媒への押出、濃縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

カップリング離脱基の一般的な導入法について記す。

#### (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カプラー、イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール型カプラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

#### (2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロ化剤でカップリング活性位をニトロ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフルル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特開昭56-45133号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエナルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に窒素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で

合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族環系ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36377号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族環系ヘテロ環を添加し50°～150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°～150°で加熱することによつて7位に環系原子で連結した芳香族環系ヘテロ環基を導入することができる。

### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルニルでスルフェニル

クロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

### 合成例1(例示カブラー)

1H-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールの合成

テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2,5-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾールとベンジルアミンを110°Cで4時間反応させた所、73%の収率で4-ベンジル-3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点125～127°C

このトリアゾール75gと、ヒドロキシルアミ

ン-0-スルホン酸66gと水酸化カリウム40gから得られたヒドロキシルアミン-0-スルホン酸カリウムの水溶液を80°～90°Cで6時間反応する。室温に戻した後、50%の炭酸カリウム水溶液でpH3～9に調節する。生成した硫酸カリウムを分別し、母液をクロロホルムで3回抽出する。このクロロホルム抽出液から44g(59%)の出発物質であるトリアゾールが回収された。水層を氷冷下5%ヨウ化水素酸水溶液でpH3にすると結晶が析出する。その結晶を分別し、-20°Cでエタノールから再結晶することにより39g(31%)のN-アミノトリアゾニウムアイオタイドが淡黄色結晶として得られた。融点180～181°C

核磁気共鳴スペクトル(CDC1<sub>3</sub>+DMSO-d<sub>6</sub>)

2.39(3H, S) 2.67(3H, brs)

5.35(2H, S) 6.66(1H, -NH)

7.0～7.2(2H) 7.2～7.46

(4H, -NHを3つ)

N-アミノトリアゾニウムアイオタイド8gを

50mlのDMFに溶かし、40mlの無水酢酸を加え、120°Cに加熱する。その後酢酸ナトリウム12.5gを加え、120°～130°で4時間攪拌する。エバポレーターにより、DMFと無水酢酸を除去後飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性とした後クロロホルムで抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去すると褐色の油状物が得れた。これを、n-ヘキサノール酢酸エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製すると2g(30%)の1-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点105～107°C

核磁気共鳴スペクトル(CDC1<sub>3</sub>)

2.36(3H, S) 2.43(3H, S)

2.60(3H, S) 5.80(2H, S)

7.0～7.2(2H) 7.2～7.36

(3H)

7-アセチル-1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリア

ゾール、29を20mlのエタノールに溶かし、その中へ20mlの濃塩酸を加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、飽和の重ソウ水で塩基性にした後酢酸エチルで押出するとほぼ純粋な脱アセチル化したノベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール1.69(95%)を得ることができた。融点97~98℃

核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>)

2.32(3H, S) 2.44(3H, S)

5.02(2H, S) 5.22(1H, S)

7.10~7.40(5H)

ノベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール1.69を液体アンモニア中、約0.8gの金属ナトリウムと反応させると目的とするカブラー、1H-2,6-ジメチルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール、0.67g(70%)が無色の結晶として得られた。融点274~275℃(分解)

質量分析 136(M<sup>+</sup>, 100%)

元素分析値 C(%) H(%) N(%)

理論値 52.93 5.92 41.15

測定値 52.85 6.02 41.01

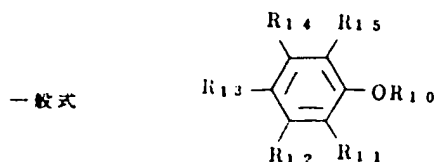
核磁気共鳴スペクトル(CDCl<sub>3</sub>:DMSO-d<sub>6</sub>=1:1)

2.35(3H, S) 2.47(3H, S) 5.50(1H, S)

合成例2(例示カブラー)

合成例1で示したN-アミノトリアゾニウムアイオダイドに1当量の4-(3-ペンタデシルフェノキシ)ブチルクロライドを加え、DMF中室温から徐々に20°Cまで加熱する。そして、6当量の酢酸ナトリウムと過剰の無水酢酸を加え120°Cから130°Cの間で約6時間加熱する。合成例1に示したと同様の後処理をして精製することにより、約30%の収率で7-アセチル-ノベンジル-2-メチル-6-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。これから6-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾールは、合成例1の方法と同様の方法により合成することができた。

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式で表わされる色保安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。



但し、R10は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を包むし、R11、R12、R13、R14、R15は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を包むし、R13はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR10とR11は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR12はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR10とR11が閉環し、メナレンジオキシ環

を形成してもよい。さらにまたR13とR14が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR10はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152,255号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物を含む。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカブラー



を含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像液に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀ノモリ当り $2 \times 10^{-3}$ モル $\sim 5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$  $\sim 5 \times 10^{-1}$ モルであり、ポリマーカプラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようポリマーカプラーの添加量を調節すればよく、発色現像液系に添加して用いるときは浴/000cc当り、0.001 $\sim$ 0.1モル、好ましくは0.01 $\sim$ 0.05モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、 $\gamma$ -ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクロムカプラー、開鎖アシルア

セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる親水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーダカプラー、あるいは現像液とよなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無染色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる2層以上

に添加すること、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸 $\gamma$ -トルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフエート、トリフェニルフオスフエート、トリクレジルフオスフエート、ジオクチルブチルフオスフエート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメチン酸エステル類（例えばトリメチン酸トリブチル）など、又は沸点約30 $^{\circ}$ Cないし150 $^{\circ}$ Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、フロヒオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート

等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマーカプラーラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマーカプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたものをラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマーカプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスさらには増粘剤ポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてよい。

水可溶性ポリマーカプラーについては米国特許

3, 155, 510号、同3, 221, 552号、同3, 299, 013号、RD-19033等に記載の方法で作ることができ、ポリマーカプラーラテックスについては、親油性ポリマーカプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3, 451, 820号に、乳化重合法で作ったポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4, 080, 211号、同3, 370, 952号、同3, 926, 436号、同3, 767, 412号、英国特許1, 247, 688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

235号、特公昭50-23813号等に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリマゾール化合物（例えば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキソニール化合物（例えば米国特許3, 700, 455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3, 499, 762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えば、トリフトール系のシアン色素形成カプラー）や、

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2, 360, 290号、同2, 336, 327号、同2, 403, 721号、同2, 418, 613号、同2, 675, 314号、同2, 701, 197号、同2, 704, 713号、同2, 728, 659号、同2, 732, 300号、同2, 735, 765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146

紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソニール染料、ヘミオキソニール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソニール染料；ヘミオキソニール染料及びメロシアン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、米国特許584, 609号、同1, 177, 429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108, 115号、米国特許2, 274, 782号、同2, 333, 472号、同2, 956, 879号、同3, 148, 187号、同3, 177, 078号、同3, 247, 127号、同3, 540, 887号、同3, 575, 704号、同3, 633, 8

05号、同3、718、472号、同4、071、312号、同4、070、352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロホーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、

インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2、4-ジオン核、チアゾリジン-2、4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929、080号、米国特許2、231、658号、同2、493、748号、同2、503、776号、同2、519、001号、同2、912、329号、同3、656、959号、同3、672、897号、同3、694、217号、同4、025、349号、同4、046、572号、英国特許1、242、588号、特公昭44-1403

0号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、黄色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2、688、543号、同2、977、229号、同3、397、060号、同3、522、052号、同3、527、641号、同3、617、293号、同3、628、964号、同3、666、480号、同3、672、898号、同3、679、428号、同3、703、377号、同3、769、301号、同3、814、609号、同3、837、862号、同4、026、707号、英国特許1、344、281号、同1、507、803号、特公昭43-4936号、同53-12、375号、特開昭52-110、618号、同52-109、925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノステル化合物（たとえば米国特許2、933、390号、同3、635、721号に記載のもの）、芳香族有機燐ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3、743、510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインゲン化合物などを含んでもよい。米国特許3、615、615号、同3、615、641号、同3、617、295号、同3、635、721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、露光像を形成する現像処理（黒白写真処理）、或いは、色像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液に、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

その他L. F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年)のP 226~229、米国特許2,193,015号、同2,342,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、灰化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、脱伊カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノ-エニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(O.L.S.)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像液の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、ブ

エリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(II)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(II)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(II)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液は、米国特許3,042,520号、同3,247,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8856号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のサイーラ化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本開明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常

水性懸濁液（例えば硝酸銀）溶液と水性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをセラチンの如き水性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化合物としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、稜長を粒子サイズとし、投影面積をもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであっても、また内部と外部が異なる層状構造としてもよい。米国特許615,847号、米国特許3,622,378号に記載されているような、いわゆるコン

バージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型もの、粒子内部に形成する内部潜像型のものいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees (ミース) 著、"The Theory of Photo-graphic Process" (ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊: P. Glafkides (ピー・グラフキデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel 社刊 (1957年) 等の成書にも記載され、一般に認められている。P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) などに記載された方法を用いて調整することができる。

ては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行いうすーデル水沈法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー (例えばポスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体 (例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど) を利用した沈降法 (フロキュレーション) を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟 (Primitive) 乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記 Glafkides または Zelikman の名書あるいは H. Friessner 著 "Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1965年) に記載の方法を用いることができる。本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤は

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の p A g を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、銅塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈降形成後あるいは物理熟成後、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし

または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良 (例えば、現像促進、硬調化、増感) 等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン (ステロイド系)、アルキレンオキシド誘導体 (例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキシド付加物類)、グリシドール誘導体 (例えばアルキルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド、多価アルコールの脂肪族エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤; アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスル

フオン酸塩、アルキルナフタレンスルフォン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルペタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素塩第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

## 実施例 1

本発明のカプラー(II)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mモ

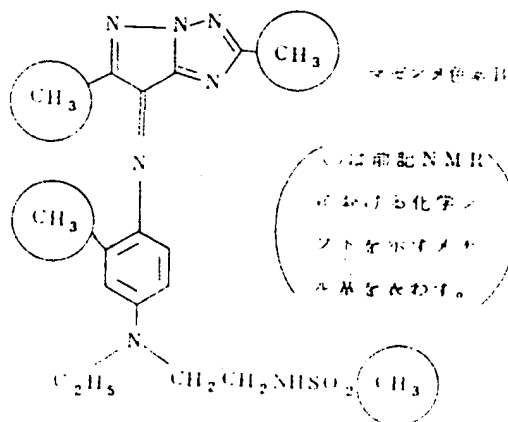
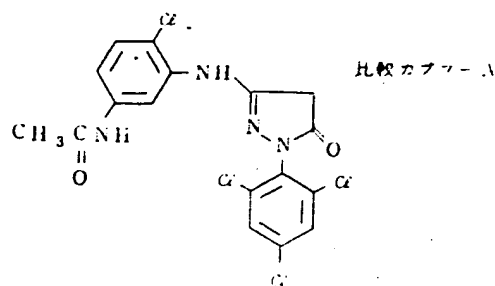
ルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカラ―塊塩主基である4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリンノ硫酸塩を1.3mモル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mモルを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mモルを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。希溶液はエチルエーテルで行なった。本発明カプラー(II)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{CCl}_3$ )中、以下の通りである。

1.24 (3H, t, J=7.2), 2.45 (3H, s), 2.52 (6H, s), 2.98 (3H, s), 3.24~3.18 (6H) 4.64 (1H, br t, J=7)

6.60~6.80 (2H), 8.84 (1H, d, J=9.0)

アンダーラインで示される4つのメチル基の吸収は下記構造式Bを満足する。この色素の融点は $244 \sim 245^\circ$ であった。



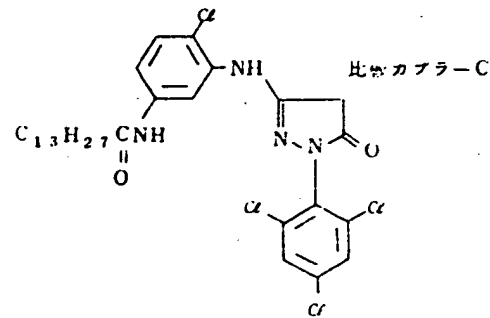
マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラーAから形成される色素と $\lambda_{max}$ が一致している上、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に再現上有利である事がわかる。

#### 実施例 2

下記に示す比較カプラーC、1.3gにトリオクチルホスフェート1.5ml、酢酸エチル1.5mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を敏感塩基化銀乳剤(B14.5モル%、C25.5モル%、1300g(密1.3、5g含有))と混合し、顔料補助剤、ドワッセルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム、硬化剤：4-ヒドロキシ-4',6'-ジクロロ-5-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m<sup>2</sup>)乾燥し、フィルムAとした。



ウム、本発明のカプラー(B)を9.9g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(B)を10.6g使用し、敏感塩基化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを

得た。

上記フィルムA〜Cを分光計で1000ルツクス1秒で露光し、次の処理液で処理した。

#### 現像液

ベンジルアルコール	1.5ml
ジエーレントリアミン5酢酸塩	5g
KBr	0.4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30g
ヒドロキシエタノール	2g
4-アミノ-2-メチル-6-tert-ブチル-N-エチル-N-ゲイメタンスルホン酸(ド)エチルエタノール	
2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O	4.5g
水で1000ccにする	pH10.7

#### 漂白定着液

4-ヒドロキシ-2-ナフチル	
(70wt%)	1.502g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> Fe(EDTA)2	4.0g

EDTA	4g
水で1000ccにする	pH6.8

処理工程	温度	時間
現像液	33℃	3分30秒
漂白定着液	33℃	1分30秒
水洗	28~35℃	3分

処理した後の色素濃度をマクベス濃度計スタークスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性については表に掲げる。

本発明のカプラーは、従来のマービラゾン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物03で代表される二当量カプラーは少ない密着銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いたを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

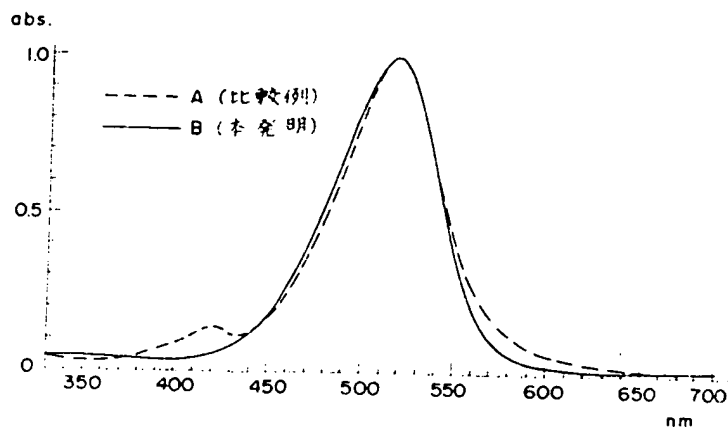
B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

フィルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420nm における吸収強度*)
A	比較カプラー(C)	6	2.62	535nm	0.137
B	本発明のカプラー(5)	6	2.60	536nm	0.049
C	03	4	3.20	536nm	0.048

\*最大吸収強度を1としたとき

第 1 図






特崗昭59-171956(23)

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年 特願 第45512号
2. 発明の名称 カラー画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川 県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代 表 者 大 西 廣 

連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2-11-26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2-5337

: Ex. 4.28

イルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシ  
カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、  
スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシ  
カルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 2.0.6 / 行目の「もしくはイオウ原子」の前へ「、炭素原子で」を挿入する。

[illegible]

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

- ## 5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

..(1) 第2頁ノ行目の「カルバモイルアミノ基」を削除する。

(2) 第3頁/6行目の「銀素」を「色素」と補正する。

(3) 第 6 頁 / 行目の「但し、式中、」の後に  
「 $R_1, R_2$  は水素原子または置換基を表わし、  
 $X$  は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。  
好ましくは」を挿入する。

(4) 第6頁5行目の「カルバモイルアミノ基」を削除する。

(5) 第6頁9行目の「ルホニル基、」の抜へ  
「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバミ

デカンアミド、フエニル、プロピル基、２－エトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、３－（２，４－ジ－１－アミルフェノキシ）プロピル基、等）、」を挿入する。

(8) 第 1 の頁 5 行目と 6 行目の間に以下を挿入する。  
「ヘテロ環オキシ基（例えば、ノーフエニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等）、アシルオキシ（例えば、アセトキシ基、等）カルバモイルオキシ基（例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイルアミノオキシ基、等）シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等）アリーロキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等）、イミド基（例えば、N-スフィンイミド基、N-フタルイミド基、3-オキサリセ-4-スルフィニミド基、等）ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ビス-5-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジニルチオ基、等）スルフィニル基、例えば、

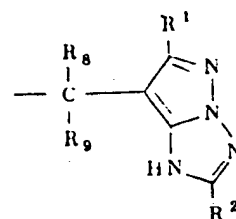
ドデカンスルフィニル基、3-ペンタデシルスルホニルスルフィニル基、3-フェノキシプロピルチオ基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクテロキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基、4-トデシロキシベンゾイル基、等)」

(9) 第1ノ頁7行目の「イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基」を挿入する。

00 第1ノ頁5行目の「2-ベンゾチアゾリル基、」の後へ「チオンアノ基、N,N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシロキシチオカルボニルチオ基、」を挿入する。

01 第1ノ頁5行目の「等)」と「を)」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、N-モルホリ

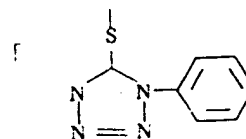
ノメチル基、



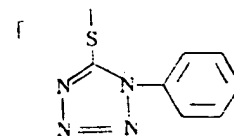
基、但しR<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は水

素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はすでに定義したと同じ意味と有する、等)」を挿入する。

02 第27頁2行目の



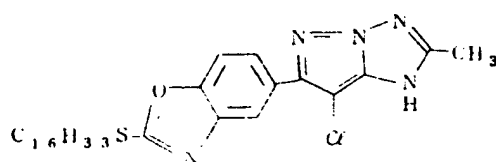
を



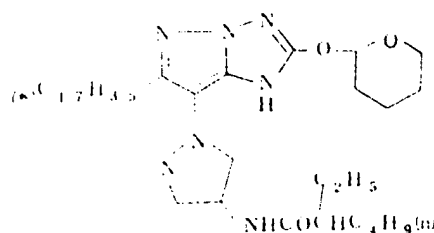
と補正する。

03 第3ノ頁の化合物(6)の後に下記の3a、3bを挿入する。

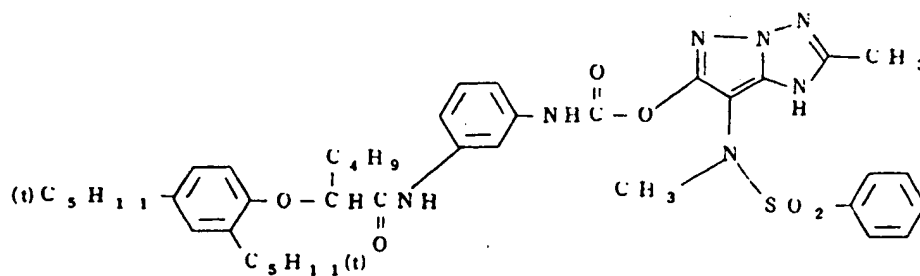
3a



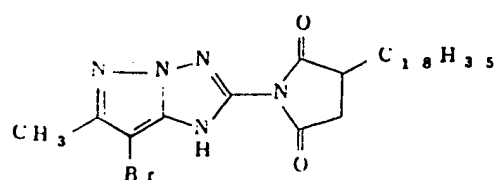
3b



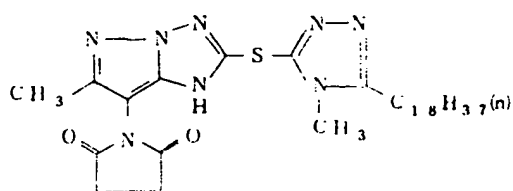
39



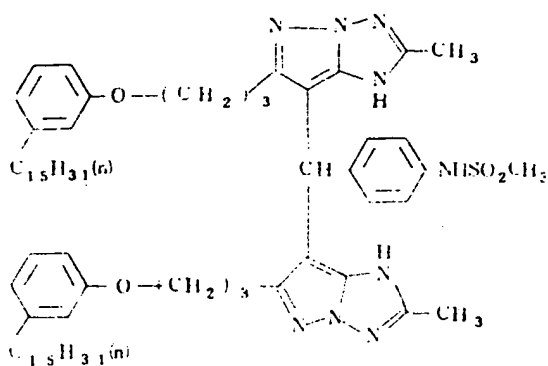
40



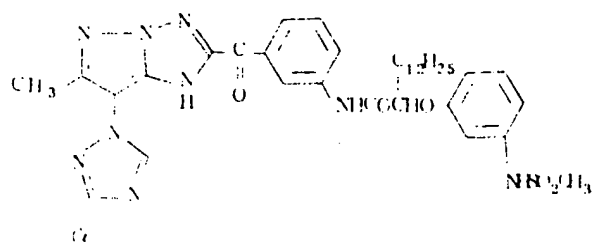
41



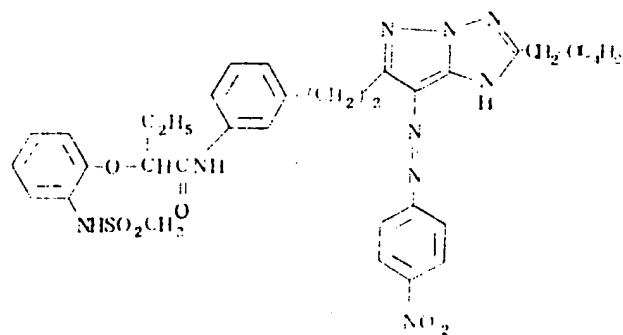
42



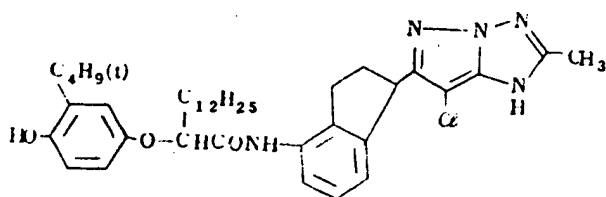
43



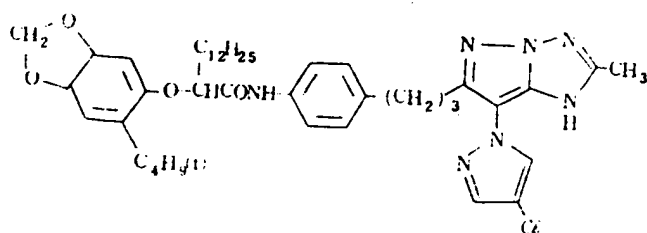
44



45



46



同54-48540に記載の方法で合成することができる。」を挿入する。

04 第37頁8行目ないし9行目の「イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール」を「ピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

05 第37頁14行目ないし15行目の「7-ヒドロキシイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール」を「7-ヒドロキシピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

06 第38頁6行目ないし7行目の「7-アミノイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール」を「7-アミノピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

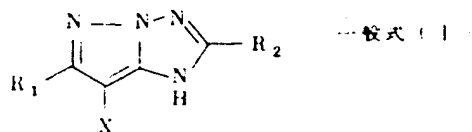
07 第40頁2行目の「イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール」を「ピラゾロ〔1,5-b〕-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

08 第40頁10行目と11行目の間に「(4)炭素原子を連結する方法、ジアリールメタン系化合物を解炭するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、

別紙

特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるカブラーまたはノおよび一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーカブラーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子または置換基を表わし、 $X$ は水素原子またはカルボキシ基、アミノ基を表わす。

## 手続補正書(方式)

昭和58年 適 14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第45512号
2. 発明の名称 カラー画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

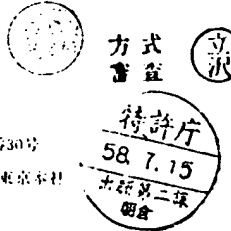
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

〒196 東京都港区西麻布2-11-26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (03) 25337



4. 補正請求の日付 昭和58年6月8日
5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄
6. 補正の内容  
明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙のよう  
に補正する。

別紙

## 4. 図面の簡単な説明

本ノ図は吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の  
吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の  
吸収スペクトルである。